(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/070448 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 45/74, C11B 9/00, A61K 7/46

C07C 47/21,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/01990

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 10 857.5

7. März 2001 (07.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKERT, Thomas [DE/DE]; Lottenstrasse 55, 40789 Monheim (DE). NE-MITZ, Ralph [DE/DE]; Höningstrasse 8, 41363 Jüchen (DE). SPEITKAMP, Marc [DE/DE]; Lützowstrasse 23 a, 40476 Düsseldorf (DE). PIERIK, Theo, Ten

[NL/NL]; Kapitein-Best-Weg 7, NL-05916 LE Venlo (NL). SCHNEIDER, Markus [DE/DE]; Zum Holzenberg 9, 47279 Duisburg (DE). BUNN, Ralph [DE/DE]; Leidenerstrasse 171, 47389 Krefeld (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): IL, JP, SG, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

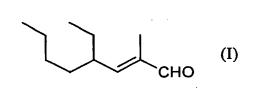
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten IL, JP, SG, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Ansang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: 2-METHYL-4-ETHYL-2-OCTENE-1-ALDEHYDE
- (54) Bezeichnung: 2-METHYL-4-ETHYL-2-OCTEN-1-ALDEHYD



- (57) Abstract: The invention relates to 2-methyl-4-ethyl-2-octene-1-aldehyde of formula (I), which is characterized by interesting and original odor characteristics which diffuse extremely well. The inventive substance is suitable for use as fragrance, for example in cosmetic preparations, technical products or in alcoholic perfumery.
- (57) Zusammenfassung: 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I) zeichnet sich durch eine interessante und originelle

Duftcharakteristik mit grosser Ausstrahlung aus und eignet sich zur Verwendung als Riechstoff, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

"2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd"

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung als Riechstoff.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die originelle olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an

Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

DE-A-26 13 996 offenbart Umsetzungsprodukte von Butanal mit anderen Aldehyden, wobei ungesättigte Kondensationsprodukte entstehen. Die Umsetzung geschieht mit Alkalihydroxid in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllt und in vorteilhafter Weise als Riechstoff mit parfümistisch wertvollen Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I):

Wie aus der Formel (I) hervorgeht, ist die C=C-Doppelbindung bezüglich des langen Alkylrestes und der Aldehydgruppe trans-konfiguriert.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd (I) als Riechstoff.

Die erfindungsgemäße Verbindung (I) zeichnet sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der Iris- und Costus-Noten dominieren. Sie weist eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfümerie auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung (I) durch Umsetzung von 2-Ethylhexanal mit Propionaldehyd in Gegenwart von ein oder mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als Katalysatoren in einem organischen Lösungsmittel.

Vorzugsweise setzt man als Katalysatoren solche stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ein, die mindestens ein positiv geladenes N-Atom pro Molekül enthalten, beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Als Katalysatoren eignen sich auch Stickstoff-haltigen Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und ähnliche dem Fachmann einschlägig bekannte Verbindungen. Vorzugsweise wird die Umsetzung in Abwesenheit von Alkalimetallhydroxiden durchgeführt.

Unter "organischem Lösungsmittel" sind auch Gemische organischer Lösungsmittel zu verstehen. Geeignete Lösungsmittel sind etwa Toluol, Xylole, Cyclohexan, Methylcyclohexan und dergleichen.

Die Reaktionstemperatur wird vorzugsweise im Bereich von 20 bis 200 °C eingestellt. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 50 bis 150 °C.

In Parfüm-Kompositionen verstärkt die Verbindung (I) in idealer Weise die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Dass die Verbindung (I) die oben genannten Duftnoten aufweist, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüs-

se auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Die Verbindung der Formel (I) eignet sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindung der Formel (I) läßt sich mit zahlreichen bekannten Riechstoffingredienzien, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindung (I) kombiniert werden kann sind insbesondere:

- (a) <u>Naturprodukte</u> wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) <u>Alkohole</u> wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-

trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Muguetanol,

- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, alpha-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl-α-methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,
- (d) <u>Ketone</u> wie Allylionon, α-Ionon, β-Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton,
 Calone, α-, β- und γ-Irone, Damascone,
- (e) <u>Ester</u> wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetoacetat, Hexenylisobutyrat, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutyrat, Evernyl,
- (f) <u>Lactone</u> wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cylopentade-canolid, Ethylenbrassylat,
- g) <u>Ether</u> wie Herbavert, Ambroxan, sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moschus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylanthranilat.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindung (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrundet und harmonisiert, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Verbindung (I) in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Verbindung (I) sowie Kompositionen enthaltend (I) können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der
alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwen-

det werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrenen Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen noch Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Beispiele

Die folgenden Beispiele 1 und 2 zeigen die Herstellung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) auf zwei verschiedenen Wegen. Beispiel 1 demonstriert das erfindungsgemäße Verfahren, Beispiel 2 dagegen ein aus DE-A-26 13 996 bekanntes Verfahren. Es zeigt sich, daß nach dem Verfahren gemäß Beispiel 2 die Verbindung (I) in erheblich geringerer Ausbeute erhalten wird als nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Beispiel 1.

Beispiel 1

Ansatz:

- 1) 256,6 g (2 mol) 2-Ethylhexanal
- 2) 124,9 g (0,3mol) Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40%ige Lösung in Methanol)
- 3) 400 ml Toluol
- 4) 232,0 g Propionaldehyd

Apparatur: 2 L Rührapparatur, Tropftrichter, Rückflußkühler, Pt 100

Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden nacheinander unter Stickstoff und Rühren in den Reaktionskolben eingewogen und auf 83°C Rückflußtemperatur erhitzt. Die Komponente 4 wurde in 1,46 Stunden über den Tropftrichter kontinuierlich zugetropft. Anschließend wurde noch 2,5 Stunden bei Rückflußtemperatur

gerührt. Die Umsatzkontrolle ergab einen Produktgehalt von 62,5% neben 5,6% Edukt.

<u>Aufarbeitung</u>: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ammoniumchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

393,9 g Rohprodukt wurden an einer 20 cm Vigreuxkolonne destilliert. 172,1 g Hauptlauf wurden bei Siedetemperaturen von 63-67°C/0,05mbar und mit einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 95,8% erhalten.

Ausbeute: 48,3 % der Theorie.

Analytik: Das IR-Spektrum (Film zwischen NaCl) zeigte charakteristische Schwingungsbanden bei 1641, 1690 (C=O) und 2708 cm⁻¹.

Das ¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) zeigte Signale für 2 Methylgruppen (2 überlagerte Tripletts) bei 0,9 ppm, und die Methylgruppe an der Doppelbindung als Singulett bei 1,75 ppm. Die 4 CH₂-Gruppen ergaben 2 Signalgruppen, eine bei 1,25 ppm entspricht 6 Protonen, die andere bei 1,55 ppm entspricht 2 Protonen (breite Multipletts). Das Proton an C-4 erschien als 2 überlagerte Quintetts bei 2,5 ppm. Das olefinische Proton ergab ein Dublett bei 6,2 ppm und das Aldehydproton erschien als Singulett bei 9,4 ppm.

<u>Geruchscharakteristik:</u> Im Angeruch nach Iris, Costus; im Nachgeruch (nach 24 Std. am Riechstreifen) balsamisch, Myrrhe resin, Frauenhaar-Note.

Beispiel 2

Ansatz:

- 1) 256,6 g (2 mol) 2-Ethylhexanal
- 2) 253,1 g (14,1 mol) entmineralisiertes Wasser
- 3) 28,1g (0,7 mol) Natriumhydroxid
- 4) 18,9 g (47 mmol) Tricaprylmethylammoniumchlorid
- 5) 400 ml Toluol
- 6) 232,0 g (4,0 mol) Propionaldehyd

Apparatur: 2 L Rührapparatur, Tropftrichter, Rückflußkühler, Pt 100

Ausführung: Die Komponenten 1), 2), 3), 4) und 5) wurden nacheinander unter Rühren in den Reaktionskolben eingewogen und auf 91°C Rückflußtemperatur erwärmt. Die Komponente 6 wurde in 3,30 Stunden über den Tropftrichter kontinuierlich zugetropft. Anschließend wurde noch 3 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Die Umsatzkontrolle ergab einen Produktgehalt von 24,1 % neben 32,9 % Edukt. Anschließend wurden die Komponenten 2) und 3) in der gleichen Menge noch einmal dazugegeben und weitere 4 Std. bei 90 °C am Rückfluß erhitzt, im Gemisch lagen dann 34 % Produkt neben 26,7 % 2-Ethylhexanal vor.

<u>Aufarbeitung:</u> Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ammoniumchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

397,6 g Rohprodukt wurden an einer 20 cm Vigreuxkolonne destilliert. 92,9 g Hauptlauf wurden bei Siedetemperaturen von 63-67°C/0,05mbar und mit einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 93,8% erhalten.

Ausbeute: 27,65 % der Theorie

Anwendungsbeispiele

Rezeptur A: Herren EdT: Parfümöl

Gew.-Teile Komponente Liffarome 0.3 Ethylmaltol (Veltol plus) 0.3 0.5 Geranylacetat Evernyl 0.5 Hexenol (beta gamma) 1.0 Norlimbanol 1.0 Cyclogalbanat 1.5 Spearmintoel Nat. F.W. 2.0 Allylamylglycolat 3.0

WO 02/070448

PCT/EP02/01990

3.0	Beifussoel
5.0	Orangenoel suess ital.
10.0	Citronenoel Messina
10.0	Patchouly 83-2970
15.0	Lavandin grosso
25.0	Dihydromyrcenol
25.0	Isoraldein 70
30.0	Cumarin
47.0	Vanillin
60.0	Linalool
5.0	Galaxolide 50 DEP
87.0	Linalylacetat
100.0	Fixolide NP
140.0	Hedione
299.9	Iso E super
5.0	Cyclovertal 1% in DPG
5.0	Cyclohexylsalicylat
' .0	Ambroxan

10.0	Troenan
20.0	Herbavert
20.0	Sandelice
1.0	2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (hergestellt nach Beispiel 1) als 1%-ige
	Lösung in Dipropylenglykol

Parfümistische Bewertung: Die Anwesenheit von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) bewirkte in der o.g. Rezeptur eine bessere Einbindung der Vanillin und Zitronencreme-Note in die Gesamtkomposition, die sehr stark an überhitzte und überfüllte Badestrände erinnert.

Rezeptur B	Zitror	ien-Base
------------	--------	----------

GewTeile	Komponente
0.2	Aldehyd C 7
2.0	Aldehyd C 12
5.0	Aldehyd C 9
4.0	Verotyl
7.0	Geraniol rein
10.0	Aldehyd C 8
10.0	Aldehyd C 10
10.0	Linalool

10.0	Hedione
20.0	Terpinylacetat rein
20.0	Citronellylacetat
30.0	Terpineol
40.0	Citronellal
50.0	Geranylacetat
164.0	Orangenoel suess
183.3	Citronenoel Messina
350.0	Citral AR
. 2.0	Cyclovertal
5.0	Peranat
10.0	Herbavert
12.0	Aldehyd 11-11
25.0	Melusat
30.0	Cyclohexylsalicylat
0.5	2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (hergestellt nach Beispiel 1)

<u>Parfümistische Bewertung</u>: Der Einsatz von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) bewirkte in der Komposition das natürliche Aroma einer frisch aufgeschnittenen, saftigen und sauren Zitrone. Eine Vergleichskomposition, die wie Rezeptur B aufge-

baut war, jedoch die erfindungsgemäße Komponente (I) nicht enthielt, zerfiel dagegen geruchlich in einzelne Komponenten, die an das bittere Aroma zerbissener Zitronenkerne, an Fett, Leder und Walnuß erinnerte.

Patentansprüche

1. 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I)

Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur
 (I)

wobei man 2-Ethylhexanal mit Propionaldehyd in Gegenwart von ein oder mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als Katalysatoren in einem organischen Lösungsmittel umsetzt.

3. Verwendung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I)

als Riechstoff.

4. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd (I) gemäß Anspruch 1, wobei (I) in den Kompositionen in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir anal Application No

According to thermational Palent Classification (PC) or to both national desailication and PC FIELDS SEARCHED Ninnerm gocumentation searched (desailication system inflowed by desailication synthols) TPC 7 CO7C CT18 FIELDS SEARCHED Ninnerm gocumentation searched other than meintrum documentation to the extent flust such documents are included in the fluids searched Commentation searched other than meintrum documentation to the extent fluid such documents are included in the fluids searched CHEM ABS Data, EPO—Internal, BEILSTEIN Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANY C. COCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANY C. COCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANY C. COCCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANY TR. VSES. NAUCHINO—ISSLED. INST. SINT. NAT. DISTINT VSES. NAUCHINO—ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSTISTIKH VESCHESTY (1965), No. 7, 21–5 FROW: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 192192; NO. 192192; NO. 192792; NO. 19279 (1979—06–27) Claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) Purchase documents are fisted in the continuation of box C. Special categories of clied documents: A document externing to an outside on priving or which is not considered to be of pirituating relevancy of categories of clied documents: A document externing to an outside on priving or which is not considered to the priving or minimal or or after the international display and or or minimal or or after the international display and or or minimal or or after the international display of the original or or minimal or or after the international display of the original or original original or original origina	A. CLASS	UFICATION OF SUBJECT MATTER		PCI/EP 02/01990
Minimum documentation searched (desatication system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the actient that such documents are included in the fields searched Electricnic class base consisted during the international search (name of data base and, where precition), search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data Category* Chatler of documents, with indication, where appropriate, of the retevant passages Pletwart to claim No DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethyl hexanol* TR. VSES. NAUCHNO-TSSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTY (1965), NO. 7, 21-5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 192Hog. XPO08003132 page 21; figure III Y GB 1 547 856 A (GRACE W & & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) - examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of clied documents: **To document defining the general state of the art which is not considered to be of patricised relevance and continued which may throw dustries on priority, caining or which is clied to a season to a separation of the service of the continued to the	IPC 7	C07C47/21 C07C45/74 C11B	9/00 A61K7/46	
Minimum documentation searched (desatication system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the actient that such documents are included in the fields searched Electricnic class base consisted during the international search (name of data base and, where precition), search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data Category* Chatler of documents, with indication, where appropriate, of the retevant passages Pletwart to claim No DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethyl hexanol* TR. VSES. NAUCHNO-TSSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTY (1965), NO. 7, 21-5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 192Hog. XPO08003132 page 21; figure III Y GB 1 547 856 A (GRACE W & & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) - examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of clied documents: **To document defining the general state of the art which is not considered to be of patricised relevance and continued which may throw dustries on priority, caining or which is clied to a season to a separation of the service of the continued to the	According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national c	lassification and IPC	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the flexible searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Catagory* Chatation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Pelevant to claim No DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethyl hexano!" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTIYKH VESHCHESTY (1965), No. 7, 21–5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. No. 192Hg2, XP008003132 page 21; fligure III GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) examples 1,8 Further documents are issed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: Goodmant which may although on the sepeciation data -4 anchora- continued and the process of the part which is not continued with the sepeciation data -4 anchora- continued and the process of the part which is not continued with the sepeciation data -4 anchora- continued and the process of the part which is not continued with the septiment with the septiment with the septiment with the septiment with the common to common the common the common temperature of the part of	B. FIELDS	SEARCHED		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-e-thylhexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYCH VESHCHESTV (1965), No. 7, 21–5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 192H92, XP008003132 page 21; ffgure III GB 1 547 856 A (GRACE M R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be particular relevance For earth of document but published on or after the international filing date with the application but interest the precision of the international filing date with the application but interest the precision of the particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to particular relevance; the claimed invention cannot be considered to particular relevance; the claimed invention cannot be consi	1FC /	COVC CITR		
CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data Category* Catation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethylnexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), No. 7, 21-5 FROM: REF. 2H., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 19ZH92, XP008003132 page 21; figure III Y GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) - examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. Pastern forward to understand the protection of cited to establish the publication of all or the International Cited on Understand the protection of with respectal reason (see specified) or which is cited to establish the publication of all or the International Cited or Understand the protection of with respectal reason (see specified) or other manner of the International Cited or Understand the protection of complete of the Comment of Decompleted to the Comment of Decompleted Cited to understand the protection of Cited Considered to the Comment of Decompleted Cited to understand the protection of Cited Decompleted Protection and Cited Septical Comment of Decompleted Cited				
CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data Category* Catation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethylnexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), No. 7, 21-5 FROM: REF. 2H., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 19ZH92, XP008003132 page 21; figure III Y GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) - examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. Pastern forward to understand the protection of cited to establish the publication of all or the International Cited on Understand the protection of with respectal reason (see specified) or which is cited to establish the publication of all or the International Cited or Understand the protection of with respectal reason (see specified) or other manner of the International Cited or Understand the protection of complete of the Comment of Decompleted to the Comment of Decompleted Cited to understand the protection of Cited Considered to the Comment of Decompleted Cited to understand the protection of Cited Decompleted Protection and Cited Septical Comment of Decompleted Cited	Electronic d	ata base consulted during the international search (name of d	ala base and, where practical, s	earch terms used)
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X	CHEM A	BS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN	Data	
DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethylhexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), No. 7, 21-5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 19ZH92, XP008003132 page 21; f1gure III GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. XPalent family members are listed in annex. Yellow and the state of the state of the art which is not considered to be of particular relevance: and a document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance in the considered to be of particular relevance in the considered to be of particular relevance in the considered to involve an invention of the considered to involve an invention of the considered to involve an invention of the considered to involve an i	C. DOCUME			
of 2-ethylhexanol "TR. SIME derivatives 1,2 of 2-ethylhexanol "TR. SIME And STR. SIME AND DUSHISTRYK VESHCHESTV (1965), No. 7, 21–5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. No. 192H92,	Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim No.
XP008003132 page 21; f1gure III GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979–06–27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974–03–29) examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. E earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but published to be affected to easily his his publication and talk a michier citation or other special reason (as specified) 70 document which may throw doubts on priority c aim(s) or which is cited to easily his hip published and another citation or other special reason (as specified) 71 document reterming to an oral disclosure, use, exhibition or other means 72 document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 15 May 2002 Authorized officer Authorized officer Authorized officer Bonnevalle, E Bonnevalle, E	X	TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), FROM: REF. ZH., KHIM, 1966, PT	T. SINT. NAT. NO 7 21-5	1,2
27 June 1979 (1979–06–27) claims 1,9,10 CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974–03–29) examples 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular retevance: C' earlier document but published on or after the international filing date I'd document which may throw doubts on priority c aim(s) or which is cited to establish the publication date -1 another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means O' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed international filing date but later than the priority date claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone which one or more other such document stater than the priority date claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone and the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the application but clied to understand the priority date and not in conflict with the applicati		XP008003132		
Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention or which is cited to establish the publication date. If another citation or other special reason (as specified) O' document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed 15 May 2002 ame and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (431-70) 340-3016 European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (431-70) 340-3016 Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Y later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to when the document or particular relevance; the claimed invention cannot be considered to whothe an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such document is combined with one or more other such documents, such considered to hove an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such comments, such or more other such documents, such or more other such or mor	Y	27 June 1979 (1979-06-27)))	1-4
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority c aim(s) or which is cited to establish the publication date. I another citation or other special reason (as specified) O' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 15 May 2002 T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to example the considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 15 May 2002 The actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 27/05/2002 Authorized officer Authorized officer Bonnevalle, E Bonnevalle, E To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone involve an inventive step when the document is taken alone or other reasonates are published for the or annot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to evolve an inventive step when the document is taken alone which is cited to understan	Y	29 March 1974 (1974-03-29) -	(A)	1-4
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority c aim(s) or which is cited to establish the publication date. I another citation or other special reason (as specified) O' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 15 May 2002 T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to example the considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 15 May 2002 The actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 27/05/2002 Authorized officer Authorized officer Bonnevalle, E Bonnevalle, E To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone involve an inventive step when the document is taken alone or other reasonates are published for the or annot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to evolve an inventive step when the document is taken alone which is cited to understan	7			
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority c aim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) C' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means Courrent published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ate of the actual completion of the international search 15 May 2002 The document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention or document be considered novel or cannot be considered to involve an invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an invention cannot be considered novel or cannot be considered			X Patent family mer	mbers are listed in annex.
ate of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 27/05/2002 27/05/2002 Date of mailing of the international search report 27/05/2002 Authorized officer NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bonnevalle, E	A' document consider consider for earlier do filing data document which is citation of document other me document later that	at defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance ocument but published on or after the international te 1 which may throw doubts on priority c aim(s) or cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) at referring to an oral disclosure, use, exhibition or eans at published prior to the international filing date but in the priority date claimed	vi prorily date and no cited to understand the invention "X" document of particular cannot be considered involve an inventive st "Y" document of particular cannot be considered document is combined ments, such combinal in the art.	In conflict with the application but e principle or theory underlying the relevance; the claimed invention novel cr cannot be considered to ep when the document is taken alone relevance; the claimed invention to involve an inventive step when the d with one or more other such docu- ion being obvious to a person skilled
ame and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Authorized officer Bonnevalle, E	ate of the ac	ctual completion of the international search		<u> </u>
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bonnevalle, E	15	May 2002	27/05/200	2
Fax (+31-70) 340-3016 Bonnevalle, E	ame and ma	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL ~ 2280 HV Rijswijk TeL (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo pl		_
LEVEL (LICENSE ALL INSPIRATION CORROLL) India (1904)	PCTARAZZA	Fax: (+31-70) 340-3016	Rounevalle	9, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT formation on patent family members

Inti	onal Application No	
PCT	/EP 02/01990	

Patent document cited in search report		Publication date	.Patent family member(s)		Publication date
GB 1547856	A	27-06-1979	DE	2613996 A1	28-10-1976
			FR	2324603 A1	15-04-1977
			FR	2316213 A1	28-01-1977
			GB	1547857 A	27-06-1979
			JP	51127012 A	05-11-1976
CH 547250	A	29-03-1974	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzelchen

lr.

A KLASS	CICTE OF DEC ANNEL DANGE	PCI/I	EP 02/01990
ÎPK 7	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C47/21 C07C45/74 C11B9/0	00 A61K7/46	
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym CO7C C11B	bole)	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten	Gebiete fallen
	er internationalen Recherche konsullierte elektronische Datenbank (vendete Suchbegriffe)
CHEM A	ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Da	ta	
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowell erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some de	rivatives	1,2
	of 2-ethylhexanol"		1,2
	TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), NO	SINT. NAT.	
	FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT.	I, ABSTR.	
	NO. 19ZH92 , XP008003132		
	Seite 21; Abbildung III		
Υ	GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO)		
•	27. Juni 1979 (1979-06-27)		1-4
	Ansprüche 1,9,10		
Υ	CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA)		1-4
	29. März 1974 (1974–03–29)		1-4
	Beispiele 1,8		
	No. 74 and the last of the las		
entine	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamili	de .
'A' Veröffer	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	ode: dem Phomaisdailim varor	ch dem internationalen Anmeldedatum fentlicht worden ist und mit der
E" älteres (nom als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das ledoch erst am oder, nach dem Internationation	Erfindung zugrundeliegenden F	dern nur zum Verständnis des der Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
"L" Veröffen	oblichung, die geeignet ist einen Prioritätsspassuch - witch -e.	*X* Veröffentlichung von hesondern	r Bedeutung, die beanspruchte Erfindung öffentlichung nicht als neu oder auf
scheine andere	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruher "Y" Veröffentlichung von besondere	onemicating man as neu oder auf nd betrachtet werden
O Veröffer	ntlichung, die sich auf eine mündliche. Offenbange	werden, wenn die Veröffentlicht	ing with permitter of the contraction and the contraction of the contr
P' Veröffen	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	dlese Verbindung für einen Fac	gone in Verbindung gebracht wird und hmann naheliegend ist
Gelli De	eanspruchten Prioritälsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	"&" Veröffentlichung, die Mitglied de	
		Absendedatum des Internationa	व्या तस्यादायासावशायाङ
	5. Mai 2002	27/05/2002	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentaml, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni.	Dana	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Bonnevalle, E	
mblati PCT/IS	SA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlici die zur selben Patentfamille gehören

iales Aktenzelchen PCI/EP 02/01990

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1547856	A	27-06-1979	DE FR FR GB JP	2613996 A1 2324603 A1 2316213 A1 1547857 A 51127012 A	28-10-1976 15-04-1977 28-01-1977 27-06-1979 05-11-1976
CH 547250	Α	29-03-1974	KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTC)